

Publication number: 63-158829

Date of publication of application: 01.07.1988

Application number: 61-305245

Date of filing: 23.12.1986

Applicant: Japan Carlit Co., Ltd.

Inventor: Minoru Fukuda; Hideo Yamamoto; Isao Isa

Title of the Invention: SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

Abstract:

A solid electrolytic capacitor comprising:

a dielectric oxide coating formed on a metal on which a coating is to be formed;

a film made of a metal or a metal compound having conductivity which is formed on the dielectric oxide coating; and

an electrically conductive polymer film which is obtained as a solid electrolyte by an electrolytic polymerization method and is formed on the film made of a metal or a metal compound having conductivity.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-158829

⑬ Int.Cl.⁴

H 01 G 9/02
9/05

識別記号

庁内整理番号

C-7924-5E
G-8222-5E

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 固体電解コンデンサ

⑯ 特 願 昭61-305245

⑰ 出 願 昭61(1986)12月23日

⑱ 発 明 者 福 田 実 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央
研究所内

⑲ 発 明 者 山 本 秀 雄 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央
研究所内

⑳ 発 明 者 伊 佐 功 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央
研究所内

㉑ 出 願 人 日本カーリット株式会 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号
社

明 細 書

1. 発明の名称

固体電解コンデンサ

2. 特許請求の範囲

1. 皮膜形成金属上に形成された誘電体酸化皮
膜と、該誘電体酸化皮膜上に形成された金属また
は導電性を有する金属化合物の薄膜と、該金属ま
たは導電性を有する金属化合物の薄膜上に固体電
解質として電解重合法により得られる導電性高分
子膜を形成して成る固体電解コンデンサ。

2. 皮膜形成金属がアルミニウムまたはタンタ
ルである特許請求の範囲第1項記載の固体電解コ
ンデンサ。

3. 電解重合法により得られる導電性高分子膜
がポリピロールである特許請求の範囲第1項また
は第2項記載の固体電解コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は導電性高分子を固体電解質として用い
たコンデンサに関する。

(従来技術)

近年デジタル機器の発展に伴ない、高周波領域
においてインピーダンスの低い高周波特性の優れ
た大容量のコンデンサの出現が待たれ、この分野
の研究が盛んになっている。現在知られている高
周波特性の優れたコンデンサには、フィルム、マ
イカ、セラミックス等のコンデンサがあるが、1
μF以上の静電容量を得ようとすると、サイズが
大きくなり、価格も非常に高くなる。

また大容量のコンデンサとして知られている電
解コンデンサには電解液式と固体式とがある。前
者の電解コンデンサは液状の電解質を用いている
のでイオン伝導であるため高周波領域において著
しく抵抗が増大し、コンデンサのインピーダンス
が増大する。後者の電解コンデンサには、固体電
解質として、二酸化マンガンを使用するものと、
7,7,8,8-テトラシアノキノタン(TC NQ
と略す)錯体を使用するものがある。二酸化マン
ガンを固体電解質として用いたコンデンサにおい
ては、二酸化マンガが不溶の固体であるため、

硝酸マンガンを熱分解して得られる二酸化マンガンを固体電解質として用いられている。この熱分解は、通常数回繰り返して行なわれている。二酸化マンガンは比抵抗が比較的高く、また繰り返して熱分解する際に誘電体である酸化皮膜を損傷しやすいなどの理由によりインピーダンスが高く、漏れ電流が大きいなどの欠点がある。TCNQ錯体を固体電解質として用いたコンデンサ(特開昭58-191414号、特開昭58-17609号など)では、TCNQ錯体は高い導電性を示すが、熱安定性に乏しいため、コンデンサ製造過程において分解し、絶縁体になることがあり、コンデンサの熱特性などに欠点がある。

まだ実用の域には達していないが電解重合による複素環式化合物の重合体を固体電解質としたコンデンサの製造法が提案された(特開昭60-244017、特開昭61-2315など)。上記方法は、電解酸化により複素環式化合物のポリマー薄膜を形成する方法である。この方法では、陽極酸化皮膜層が絶縁化されているので、電解酸

を有する金属化合物の薄膜を形成し、更に金属または導電性を有する金属化合物の薄膜の上に、固体電解質として電解重合法により得られる導電性高分子を積層することにより、静電容量の大きくかつ電気特性、温度特性の優れた固体電解コンデンサを提供することができた。

本発明を本発明の構成を示す第1図により更に詳しく説明すると、エッチングして表面を粗した皮膜形成金属(1)を電解酸化または空気酸化により該金属の酸化物を生成させ、誘電体酸化皮膜(2)を作成する。ついで誘電体酸化皮膜(2)上に金属または導電性を有する金属化合物を真空蒸着、イオンブレーティングまたは塗布などの方法により金属または導電性を有する金属化合物の薄膜(3)を作成し、表面を導電化する。この場合、金属または導電性を有する金属化合物を2種以上混合して使用することもできる。ついで表面を導電化した皮膜形成金属を陽極とし、支持電解質を0.01mol/l~2mol/lおよび導電性高分子単量体を0.01mol/l~5mol/l含む電解液中に

化により陽極酸化皮膜層上に複素環式化合物を電解重合させることは不可能か、又は非常に困難である。また陽極酸化皮膜層のピンホールから電解酸化重合が起こったとしても不均一な膜となり、実用上大きな問題となる。

(発明が解決しようとする問題点)

導電性高分子の合成法は化学的酸化重合法および電解酸化重合法があるが、化学的酸化重合法では強度の強い膜が形成できず、また電解酸化重合法では陽極酸化皮膜層が電気絶縁体であるため、電流を通さず、その上に強靱な導電性高分子膜を形成することができなかった。本発明の目的は電解重合法により得られた導電性高分子膜を固体電解質として使用し、静電容量が大きくかつ電気特性、温度特性の優れた固体電解コンデンサを提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは上記問題点を解決するため種々検討した結果、皮膜形成金属に誘電体酸化皮膜を形成し、該誘電体酸化皮膜上に、金属または導電性

で電解酸化重合を行なうと導電性高分子膜(4)が得られる。更に一般的に用いられている銀ペーストなどにより対極リードを取り出し、エポキシ樹脂などにより外装すると本発明のコンデンサとなる。

本発明の皮膜形成金属はアルミニウムまたはタンタルを用いる。本発明の誘電体酸化皮膜の表面を導電化するために使用される金属はアルミニウム、チタニウム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、インジウム、スズ、イリジウム、タリウム、タングステン、白金、金などを掲げることができる。本発明の誘電体酸化皮膜の表面を導電化するために使用される導電性を有する金属化合物は導電性を有する化合物であればいずれでもよいが酸化物が好ましい。例えば酸化チタン、酸化バナジウム、酸化マンガ、酸化ルテニウム、酸化ロジウム、酸化インジウム、酸化スズ、酸化オスミウム、酸化イリジウム、酸化コバルト、酸化ニッケルなどが掲げられる。本発明の導電性高分子膜の形成に使用される

導電性高分子単量体はピロール、チオフェン、アニリン、フランなどが用いられるが、ピロールが望ましい。

本発明における支持電解質はヘキサフロロリン、ヘキサフロロヒ素、テトラフロロホウ素などのハロゲン化物アニオン、ヨウ素、臭素、塩素などのハロゲンアニオン、過塩素酸アニオン、アルキルベンゼンスルホン酸、ニトロベンゼンスルホン酸、アミノベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、 β -ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸アニオンであり、陽イオンがリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属カチオン、四級アンモニウムカチオンである。化合物としては、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 NaI 、 NaPF_6 、 NaAsF_6 、 NaClO_4 、 KI 、 KPF_6 、 KAsF_6 、 KClO_4 、 LiBF_4 、トルエンスルホン酸ナトリウム、トルエンスルホン酸テトラブチルアンモニウムを掲げることができる。

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なおこの箔の液中容量は $2.0 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ であるので110%の容量達成率であった。

(実施例2)

化成処理を施して表面に酸化アルミニウム誘電体皮膜を形成させた厚さ $60 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔をイオンスバツコーティング装置(エイコー・エンジニアリング社製)に入れ電圧980V、電流6mA、時間30秒の条件下で酸化アルミニウム誘電体上に金を蒸着した。以下実施例1に準じてコンデンサを完成した。得られたコンデンサは120Hzにおいて、静電容量 $2.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 、 $\tan \delta$ は1.8%であった。

(実施例3)

化成処理を施して表面を酸化アルミニウム誘電体皮膜を形成させた厚さ $60 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に酸化スズ微粉末を水に分散させた溶液を噴霧して乾燥した。以下実施例1に準じてコンデンサを完成した。得られたコンデンサは120Hzにおいて、静電容量 $2.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 、 $\tan \delta$ は2.0%であった。

い。

(実施例1)

化成処理を施して表面に酸化アルミニウム誘電体形成させた厚さ $60 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔を真空蒸着装置(日本真空製)に入れ、約1000℃、 10^{-6} Torr.の条件下で酸化アルミニウム誘電体皮膜上にアルミニウムを蒸着した。ついで上記処理を行なったアルミニウム箔をピロール単量体 0.2mol/l 、シュウ酸 0.02mol/l および支持電解質としてトルエンスルホン酸テトラブチルアンモニウム 0.05mol/l を含む水溶液中に浸漬した。該アルミニウム箔を陽極とし、ステンレス板を陰極として電流密度 $0.5 \text{mA}/\text{cm}^2$ の条件下で150分間定電流電解を行なった結果、均一な黒色のポリピロールの薄膜が表面に生成した。生成したポリピロールの表面抵抗は $5 \Omega/\square$ であった。ついでこの表面に銀ペーストを用いて対極リードを取り出し、コンデンサを完成させた。得られたコンデンサは120Hzにおいて静電容量 $2.2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ で損失角の正接($\tan \delta$)は1.5%であった。

(実施例4)

化成処理を施して表面に酸化タンタル誘電体皮膜を形成させたタンタル焼結体を 1mol/l の硝酸マンガンスルホン酸水溶液に浸漬した後、450℃にて30分熱分解し、酸化タンタル誘電体表面に二酸化マンガンを析出させた。ついで上記処理を行なったタンタル焼結体をピロール単量体 0.2mol/l 、アジピン酸 0.02mol/l および支持電解質として過塩素酸リチウム 0.05mol/l を含む水溶液中に浸漬した。該タンタル焼結体を陽極とし、ステンレス板を陰極として、電流密度 $0.5 \text{mA}/\text{cm}^2$ の条件下で150分間、定電流電解を行なった結果、均一な黒色のポリピロールの薄膜が表面に生成した。ついでこの表面に銀ペーストを用いて対極リードを取り出し、コンデンサを完成させた。得られたコンデンサは120Hzにおいて、静電容量は $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ であり、損失角の正接($\tan \delta$)は2.0%であった。

(発明の効果)

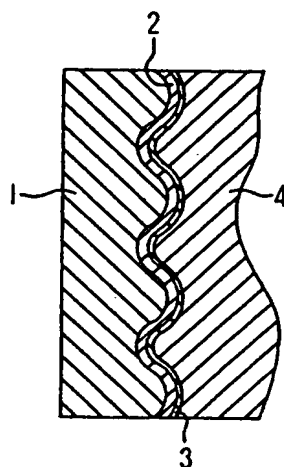
先に述べたように固体電解コンデンサの固体

電解質に有機半導体であるTCNQ錯体を用いると電気特性とくに高周波特性の優れたコンデンサが得られることがすでに知られているが、その熱安定性および溶解性が悪いため製造上大きな問題となっている。また電気絶縁体である誘導体酸化皮膜上に直接電解重合によって得られる強靱な導電性高分子膜を重合することは不可能であったが、本発明により可能となり、有機半導体を固体電解質として用いた温度特性、電気特性の優れた固体電解コンデンサを提供することができた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の固体電解コンデンサの構成を示す概略断面図である。

- 1・・皮膜形成金属 2・・誘電体酸化皮膜
3・・金属または導電性を有する金属化合物の薄膜 4・・導電性高分子膜



特許出願人 日本カーリット株式会社